

**ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW MELTING GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

Patent Number: JP2004043242  
Publication date: 2004-02-12  
Inventor(s): HAYAKAWA NAOYA; YOKOO TOSHINOBU; TAKAHASHI MASAHIDE; NIIDA HARUKI  
Applicant(s): CENTRAL GLASS CO LTD  
Requested Patent: ☒ JP2004043242 ←  
Application Number: JP20020203149 20020711  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03C3/16; C03C3/17; C03C3/21  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a producible material which has a transition point of about 100 deg.C or lower than 100 deg.C, does not use an environmentally problematic substance such as lead, bismuth and the like as a glass composition factor, and has gastightness, long-term stability and strength and further has no problem such as attack by water and the like.

**SOLUTION:** The material is an organic-inorganic hybrid low melting glass represented by the formula:  $R_3SiO_{1.5} - R_2SiO - MO - P_2O_5$  (wherein R is methyl or ethyl; and M is a divalent metal) and is prepared by thermally reacting a trialkylchlorosilane and phosphoric acid, or a trialkylchlorosilane, phosphoric acid and a metal chloride, without using water.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

5)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-43242

(P2004-43242A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C03C 3/16	C03C 3/16 ZAB	4G062
C03C 3/17	C03C 3/17	
C03C 3/21	C03C 3/21	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-203149 (P2002-203149)	(71) 出願人	000002200
(22) 出願日	平成14年7月11日 (2002.7.11)		セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100108671
			弁理士 西 義之
		(72) 発明者	早川 直也
			三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
		(72) 発明者	横尾 俊信
			京都府宇治市菟道門ノ前31-1-120
		(72) 発明者	高橋 雅英
			京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舍1-113

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機-無機ハイブリッド低融点ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 転移点が100℃近傍又は100℃未満で、鉛やビスマスなどの環境に問題のある物質をガラス組成因子とせず、材料としての気密性、長期安定性や強度、さらには水によるアタックなどの問題がない、生産可能な材料を提供する。

【解決手段】  $R_3SiO_0.5 - R_2SiO - MO - P_2O_5$  (但し、Rはメチル基又はエチル基、Mは2価の金属) 系の有機-無機ハイブリッド低融点ガラス (但し、Rはメチル基又はエチル基、Mは2価金属) であり、トリアルキルクロロシランとリン酸、又はトリアルキルクロロシランとリン酸及び金属塩化物を水を使用することなしに加熱反応させることにより製造される。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

$R_3SiO_0.5-R_2SiO-MO-P_2O_5$ 系の有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（但し、Rはメチル基又はエチル基、Mは2価金属）。

## 【請求項2】

請求項1に記載された有機-無機ハイブリッド低融点ガラスにおいて、Nb、Zr、Tiのうち少なくともいずれか一つの酸化物を含有していることを特徴とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラス。

## 【請求項3】

請求項1に記載された有機-無機ハイブリッド低融点ガラスにおいて、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Niのうち少なくともいずれか一つの遷移金属イオンを含有していることを特徴とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラス。

## 【請求項4】

請求項1に記載された有機-無機ハイブリッド低融点ガラスにおいて、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tmのうち少なくともいずれか一つの希土類金属イオンを含有していることを特徴とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラス。

## 【請求項5】

請求項1に記載された有機-無機ハイブリッド低融点ガラスにおいて、有機色素を含有していることを特徴とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラス。

## 【請求項6】

トリアルキルクロロシランとリン酸を加熱し反応させることを特徴とする請求項1に記載の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法。

## 【請求項7】

トリアルキルクロロシランとリン酸及び金属塩化物を加熱し反応させることを特徴とする請求項1に記載の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、低い軟化点を有する新規な低融点ガラスに関し、例えば、光導波路などの光機能性材料として有用な、低融点ガラスおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

低融点ガラスは、一般的には600℃以下の軟化点をもつガラスで、市販されている板ガラスと比べて、軟化開始温度、いわゆる「融点」が低いことから、低融点ガラスと称されている。この低融点ガラスは、古くから封着・封止材料、パッシベーションガラス、釉薬などとして広く用いられてきた。また、有機分子が熱分解しない程度の「低温」での焼成が可能のため、機能性有機分子を透明なガラスに分散する事によりフォトリソグラフィを支える基幹光機能性材料ともなり得る特徴をもっている。

## 【0003】

低融点ガラスは種々の組成系が提案されている。例えば、Tickらが開発したSn-Pb-P-O系のガラスは100℃前後と低い温度域にガラス転移点を持ち、しかも優れた耐水性を示す。しかしながら、低融点ガラスと称されるガラスの大半はその主要構成成分に鉛を含んでいるので、環境保護の観点から問題がある。近年、鉛を含まないガラス系も提案されているが、ビスマス、カドミウムを始めとする安全性に問題を有す組成因子を含んでおり、環境保護に対応した低融点ガラスが提案されているとはいえない状況下にある。また、鉛を含まないガラス組成系では転移点が100℃前後のガラスは知られていない。

## 【0004】

ガラス状バルク体の低温合成法としてはゾルーゲル法や液相反応法がある。ゾルーゲル法は金属アルコキシドを加水分解-脱水縮重合することによりバルク体を得ることができる。

が、600℃以下の熱処理では完全に緻密なバルク体は得ることはできない。一方、液相反応法は、収率が低いという致命的な問題がある上、反応系にフッ酸を用いるため、極めて腐食性の高いHFを発生することになり、環境的な面からもコスト高となり、現実的にはガラス状バルク体を生産するのは不可能に近い状態にある。

#### 【0005】

また、シリコーンを高分子ガラス的非晶質バルク体として用いることも考えられている。シリコーンの場合、シロキサン骨格を有する高分子が絡み合うことにより、あるいは高分子間にある種の有機物で架橋することにより、バルク体を得ることができる。このようにして得られたシリコーンによるバルク体は、プラスチックよりも高温において安定であるという特徴をもつ一方、気密性や長期安定性など低融点ガラスに劣るという基本的な問題を有している。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来のいわゆる低融点ガラスは鉛を含んでおり、環境保護の面から問題がある。鉛を含まない低融点ガラスでは、ビスマス、カドミウムを始めとする安全性に問題を有する組成因子を含んでいる上、転移点が100℃前後のガラスは知られていない。

#### 【0007】

ガラス状バルク体については、ゾルーゲル法では完全な緻密なバルク体は得られないので、実用材料としてみた場合、それ自身の強度不足や導入物質の酸化、水によるアタックが重大な問題であったし、液相反応法では収率が低く、また反応中にHFが発生することから現実的にガラス状バルク体を合成することは不可能に近い状態にあった。

#### 【0008】

すなわち、転移点が100℃近傍又は100℃未満で、鉛やビスマスなどの環境に問題のある物質をガラス組成因子とせず、材料としての気密性、長期安定性や強度、さらには水によるアタックなどの問題がない、生産可能な材料は実質的になかった。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、転移点が100℃未満の低融点ガラスを、鉛やビスマス、カドミウムなど環境保護に問題がある物質を組成因子とせず、シール材としての気密性、長期安定性や強度、さらには水によるアタックなどの問題がない、生産可能な材料の提供に関する。

#### 【0010】

本発明は、 $R_3SiO_0.5-R_2SiO-MO-P_2O_5$ 系の有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（但し、Rはメチル基又はエチル基、Mは2価金属）である。

#### 【0011】

更に、本発明は、上記の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスに、Nb、Zr、Tiのうち少なくともいずれか一つの酸化物、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Niのうち少なくともいずれか一つの遷移金属イオン、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tmのうち少なくともいずれか一つの希土類金属イオン、および有機色素からなる少なくとも1種以上の着色成分を含有してなることを特徴とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラスである。

#### 【0012】

更に、本発明は、トリアルキルクロロシランとリン酸を加熱し反応させることを特徴とする上記の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法である。

#### 【0013】

更に、本発明は、トリアルキルクロロシランとリン酸及び金属塩化物を加熱し反応させることを特徴とする上記の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法である。

#### 【0014】

本発明において、反応時に共存させて用いる金属塩化物としては、2価の金属の塩化物が好ましく、具体的にはSn、Ge、Al、およびZnの塩化物を用いることが好適である。

## 【0015】

本発明の製造方法の特徴としては、出発原料としてトリアルキルクロロシラン  $R_x SiCl_3$  を用いる点が挙げられ、本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスは、シリコーンとは全く異なる新しいコンセプトに基づき合成製造される。

## 【0016】

即ち、シロキサン骨格を有機官能基でターミネートすることにより、ネットワーク次元を下げ、ガラス自体を低融点化しているために、その物性はプラスチックよりもむしろ低融点ガラスに類似している。

## 【0017】

本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスは、シール剤として用いると気密性がよい。更に、光機能性等を有する機能性有機物のホストとして多くの応用が期待される。

## 【0018】

また、このガラスに対しては、Nb、Zr、Ti、Inなどを酸化物として導入することにより耐水性などのガラス物性を向上させたり、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Niなどの遷移金属イオンを導入することもできる。さらには、希土類イオン(Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tmなど)や有機色素も含有させることが出来る。これらは、有機-無機ハイブリッド低融点ガラスとしての物性を損なわない範囲で含有すべきである。すなわち、Nb、Zr、Ti、Inなどを多量に含有すると軟化点が高くなりすぎるという問題が発生する。V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Niなどを多量に含有すると、着色が濃くなりすぎる。希土類イオン(Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tmなど)は非常に高価であると同時に、多量に含有すると発光時に濃度消光を起こしやすい。

## 【0019】

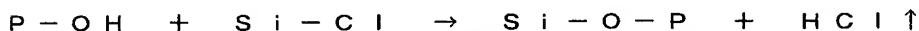
本発明で得られる低融点ガラス及び製法の特徴を列挙すると次のようになる。・均一なバルク体である。

- ・反応系に水を含まないために容易に無水のバルク体を得ることができる。
- ・低温で合成できるため、有機色素を分解せずに含有することが出来、その溶解度も高い。
- ・得られた非晶質バルク体はガラスの性質を備えている。
- ・得られたバルク体はガラスの特徴である高い成形性を有しており、ファイバーや薄膜形状への加工が容易である。
- ・目的生成物以外の反応生成物は気化し、系外へと放出される。
- ・酸化物骨格およびそれに結合した有機官能基により形成されているため、従来の有機-無機複合体と比べて組成による物性の制御性が高い。
- ・有機官能基の存在により、多量の機能性有機物をガラス中に導入することができる。また、その種類を変えることによる導入する有機物の種類を選択することができる。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、出発原料としてトリアルキルクロロシラン ( $R_3 SiCl$ )、ジメチルジクロロシラン ( $Me_2 SiCl_2$ ) およびリン酸 (例えば、 $H_3 PO_4$ 、 $H_3 PO_3$ ) を用いた場合、次に示す反応の概念に基づいて有機-無機ハイブリッド低融点ガラスが形成される。



この反応において、反応生成物であるHClがガスとして系外に放出されるので、反応は一方向に進行するため、緻密なバルク体が形成される。また、これらの系に塩化スズ等の金属塩化物を共存させて反応させても同じく緻密でかつ、低融点バルク体が得られる。他の金属の塩化物を用いた場合でも、基本的な反応機構は同じである。HClがガスとして系外にすべて放出される場合が理想的ではあるが、いずれの場合においても、塩素化合物がガラスとして残存することがある。

## 【0021】

本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの反応は、室温から300℃以下の低温で合成でき、得られたガラスは低い軟化温度と高い成形性（再熔融も可能）を有し、ファイバーや薄膜形状への加工が容易で、有機分子の熱分解しない程度の低温で機能性有機分子を分散させるホスト材料と成り得る。

#### 【0022】

本発明において得られる、有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの好ましい組成は、 $R_3SiO_0.5-R_2SiO-MO-P_2O_5$ （但し、Rはメチル基又はエチル基、Mは2価の金属）系の有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（但し、Rはメチル基又はエチル基、Mは2価金属）であり、トリアルキルククロシランとリン酸、又はトリアルキルククロシランとリン酸及び金属塩化物を水を使用することなしに加熱反応させることより製造される。例えば、 $Sn$ 系ガラスの場合、 $R_3SiO_0.5-R_2SiO-SnO-P_2O_5$ を主体としたガラスとなるが、SiのまわりにはR（例えば、メチル基）が3個存在する場合が多くなることから、ガラスとしての結合性が低くなり、結果として低い転移点のガラスを得ることができる。

#### 【0023】

反応温度は室温から300℃以下程度と、従来と比較して低温で行われ、バルク体合成時のエネルギーを抑制することができるため、環境負荷が小さいことも特徴の一つである。

#### 【0024】

##### 【実施例】

以下実施例をあげて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

#### 【0025】

##### （実施例1）

出発原料にはリン酸（ $H_3PO_4$ ）、ジメチルジクロロシラン（ $Me_2SiCl_2$ ）、塩化スズ（ $SnCl_2$ ）を用いる。作製サンプルの組成は $H_3PO_4:Me_3SiCl:Me_2SiCl_2:SnCl_2$ の混合比を2:2x:2.5x:0.5と定め、xが0、0.5、1および1.5の4条件で検討した。窒素雰囲気下の反応装置中でオルトリン酸を40℃に加熱して液体にした後にトリアルキルククロシランを加え、3時間加熱・攪拌した。この過程で徐々に昇温し、100℃まで加熱した。この段階で塩化スズを添加した。これを同じく窒素雰囲気下250℃でさらに1時間加熱し、最終生成物である有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを、計6個の試料として得た。2段階の加熱反応としたのは、より緻密なバルク体を得るためであり、加熱反応の温度や時間の組み合わせは任意である。

#### 【0026】

本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの作製スキームを図1に示す。図2は、塩化スズを用いた有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を示すグラフである。xは0、0.5、1および1.5の4条件で検討した。

#### 【0027】

図2のグラフのように、得られた試料は組成と反応時間に応じて様々なガラス転移点を示す。ガラス転移温度は-47～30℃まで組成と時間に応じて変化し、低融点ガラスの特徴である低いガラス転移温度を自在に変化させることができ、極めて低い転移点のガラスをも得ることができた。

#### 【0028】

高分子ガラスと異なりネットワーク次元だけではなく、バルク体構成元素間の化学結合性もガラス転移温度に影響を与え、アルキルククロシランの有機部分又は同時に添加する金属を適切に選択することにより、非常に広範囲な物性制御（ガラス転移温度）が可能となる。

#### 【0029】

##### （実施例2）

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化ゲルマニウムを使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サ

ンプルの組成は  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Me}_3\text{SiCl} : \text{Me}_2\text{SiCl}_2 : \text{GeCl}_2$  の混合比を  $2 : 2x : 2.5x : 0.5$  と定め、 $x$  が  $0, 0.5, 1$  および  $1.5$  の4条件で検討した。また、この試料のガラス転移点 ( $T_g$ ) は組成に応じて様々な傾向を示す。結果を塩化ゲルマニウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛を各々用いた各有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を示すグラフである図3の中に示す。

【0030】

(実施例3)

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化アルミニウムを使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サンプルの組成は  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Me}_3\text{SiCl} : \text{Me}_2\text{SiCl}_2 : \text{AlCl}_3$  の混合比を  $2 : 2x : 2.5x : 0.5$  と定め、 $x$  が  $0, 0.5, 1$  および  $1.5$  の4条件で検討した。結果を図3の中に示す。そのガラス転移点 ( $T_g$ ) は組成に応じて様々な傾向を示すことが分かる。

【0031】

(実施例4)

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化亜鉛を使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サンプルの組成は  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Me}_2\text{SiCl}_2 : \text{ZnCl}_2$  の混合比を  $2 : x : 2$  と定め、 $x$  が  $0, 0.5, 1$  および  $1.5$  の4条件で検討した。結果を図3の中に示す。そのガラス転移点 ( $T_g$ ) は組成に応じて様々な傾向を示すことが分かる。

【0032】

【発明の効果】

本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスは、これまでなされていない特性を有す。すなわち、室温から  $300^\circ\text{C}$  以下の低温で合成でき、低い軟化温度と高い成形性（再溶解も可能）を有し、ファイバーや薄膜形状への加工が容易で、有機分子の熱分解しない程度の低温で機能性有機分子を分散させるホスト材料と成り得る。

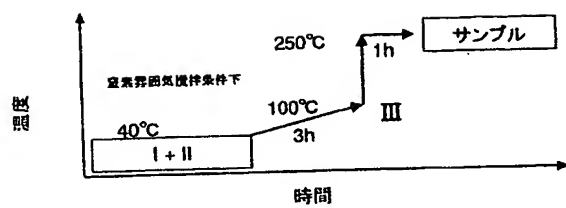
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラス反応スキームの概念図である。

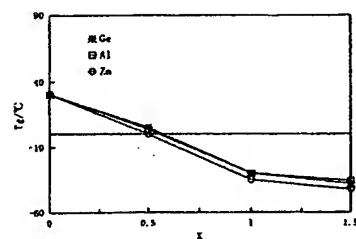
【図2】塩化スズを用いた有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を示すグラフである。

【図3】塩化ゲルマニウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛を各々用いた各有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を示すグラフである。

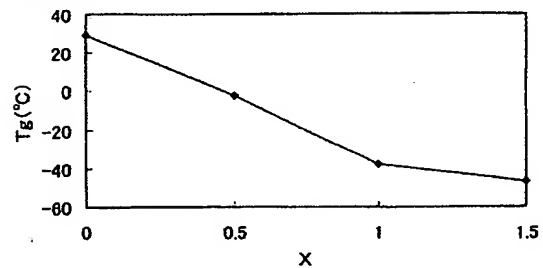
【図1】



【図3】



【図2】





## フロントページの続き

(72)発明者 新居田 治樹

京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎 1-113

Fターム(参考) 4G062 AA04 BB20 DA02 DB01 DB02 DC01 DD02 DE01 DE02 DF01  
EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 ED02 EE01 EE02 EF01 EF02  
EG01 EG02 FA01 FA02 FA10 FB01 FB02 FC01 FC02 FD01  
FD02 FE01 FE02 FF01 FF02 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01  
FL02 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH04  
HH05 HH07 HH08 HH09 HH10 HH11 HH12 HH13 HH15 HH17  
HH20 JJ02 JJ03 JJ05 JJ07 KK01 KK02 KK03 KK04 KK05  
KK06 KK07 KK08 KK10 MM04 NN32 NN34